云 南 植 物 研 究 1999, **21** (2): 260~264
Acta Botanica Yunnanica

二杈狗牙花的化学成分

喻 阳 刘吉开*
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从二杈狗牙花 (*Ervatamia divaricata* (L.) Burk) 中共分离出8个已知化合物, 分别为3个环菠萝蜜烷型三萜: cycloart-23-ene-3β, 25-diol (1), 3β-hydroxycycloart-25-ene-24-one (2), cycloeucalenol (3); 2个吲哚生物碱 ervatamine (4) 和 tabernaemontanine (5); 其他是β-谷甾醇, 3β-乙酰-香树脂醇和胡萝卜甙。它们均由波谱方法鉴定。其中环菠萝蜜烷型三萜系首次被发现存在于狗牙花属植物中。

关键词 二杈狗牙花, 环菠萝蜜烷型三萜, 吲哚生物碱
分类号 Q 946

The constituents of *Ervatamia divaricata*

YU Yang, LIU Ji-Kai
(*Laboratory of Phytochemistry*, *Kunming Institute of Botany*, *The Chinese Academy of Science*, Kunming 650204)

Abstract Eight compounds have been isolated from the aerial part of *Ervatamia divaracata* (L.) Burk. Their chemical structures have been identified as cycloart-23-ene-3β, 25-diol (1), 3β-hydroxycycloart-25-ene-24-one (2) and cycloeucalenol (3), β-sitosterol, 3β-amyrin acetate, daucosterol, ervatamine (4), taberneamontanine (5) on the basis of spectral evidence. Three cycloartanes, cycloart-23-ene-3, 25-diol (1), 3-hydroxycycloart-25-ene-24-one (2) and cycloeucalenol (3), are reported for the first time from the genus *Ervatamia*.

Key words *Ervatamia divaracata*, Cycloartanes, Indolealkloids

二杈狗牙花 *E. divaricata* (L) Burk (广东农林学院, 1977) 常见栽培于我国南部各省区, 叶可药用, 有降血压效能。民间称可清凉解热, 利水消肿, 治眼病, 疥疮, 乳痈。前人主要对其生物碱进行过研究 (Jabbar *et al*, 1980; 黄丽英等, 1997)。在60~70年代还从狗牙花属植物中分离了一些常见三萜。这次我们对二杈狗牙花进行了研究, 分到了3个较少见的环菠萝蜜烷型三萜。

化合物1的^{13}C NMR谱 (DEPT) 示有7个甲基, 10个亚甲基, 7个次甲基, 6个季碳, 为三萜类。在δ78.6 (CH) 和δ70.4 (C) 处应是两个接氧的碳。IR中3328 cm^{-1}处为羟基峰, 结合质谱M (m/z) 442, 分子式应为$C_{30}H_{50}O_2$。化合物1的^{1}H NMR谱中高场有一组峰δ0.52, d; 0.30, d, J=4.2Hz, 这是环丙烷中两个被裂分的亚甲基氢, 红外环丙烷亚

* 通讯联系人

1998-10-23收稿, 1998-12-01接受发表

(1) cycloart-23-ene-3 β25-diol

(2) 3 β-hydroxycycloart-25-ene-24-one

(3) cycloeucalenol

(4) ervatamine

(5) tabernaemontamine

甲基碳氢伸缩特征吸收峰（3030 cm^{-1}）也证实了这一点。^{13}C NMR 谱中 δ139.1 和 δ125.5 的两个次甲基及^{1}H NMR 谱中 δ5.54 处多重峰（2H）及红外中 971 cm^{-1}（中强峰），735，755 cm^{-1}处弱峰，说明为反式双键（Ernesto *et al*，1975）。根据^{13}C NMR 谱中 δ78.6 次甲基信号及^{1}H NMR 谱中 δ3.23（1H）多重峰的峰形判断应为 3β－OH，将以上数据与文献对照证实 1 为 cycloart－23－ene－3β，25－diol（Abdul *et al*，1987；Vishroi *et al*，1988）。

化合物 3 为无色结晶，其^{13}C NMR 谱（DEPT）中共有 6 个甲基，12 个亚甲基，7 个次甲基，5 个季碳，也属于三萜类。根据^{13}C NMR 谱中的 δ76.5 处次甲基信号和^{1}H NMR 谱中 δ3.18 一个多重峰（1H）及 IR 3303 cm^{-1}吸收峰推测该化合物含有一个羟基，并结合质谱中的 M（m/z）426，其分子式应为 $C_{30}H_{50}O$，不饱和度为 6。在^{1}H NMR 谱中，高场处有两组二重峰 δ0.60，d；δ0.12，d，J＝3.2Hz，这是典型的环丙烷中两个被裂分的亚甲基氢（Djerassi，1962），在 IR 3032 cm^{-1}的弱峰也证实了此点（Khuong－Huu *et al*，1975）。由以上特征判断为环菠萝蜜烷型三萜，^{13}C NMR 谱 δ24.6，δ26.9 两个亚甲基碳为 4－单取代甲基环菠萝蜜烷型三萜的特征。^{13}C NMR 在 δ156.8（C），105.9（CH_2）处的信号说明有一双键，IR 886 cm^{-1}也出现末端双键的特征吸收峰。所有这些特征及数据与文献中 cycloeucalenol 相吻合（Khuong－Huu *et al*，1975）。

化合物 2 与 1，3 具有同样的环菠萝蜜烷型三萜的特征，在 δ0.55，0.33 处有两组二重峰 J＝4.2Hz，在 δ21.0 及 δ29.8 处的两个亚甲基为 4 位双取代的环菠萝蜜烷型三萜的特征，

在δ202.8处为羰基峰，δ144.5（C），δ124.0（CH_2）为一末端双键。将红外，碳谱，氢谱，质谱等数据与文献对照（Sevil *et al*，1994），2为已知的化合物3β-hydroxycycloart-25-ene-24-one。

表1 化合物1，2和3的 ^{13}C NMR数据（$CDCl_3$，δ）

Table 1 ^{13}C NMR data of compound 1，2 and 3

	1	2	3		1	2	3
1	31.8	31.2	30.8	16	26.3	26.5	27.1
2	32.7	26.5	34.8	17	51.9	52.3	52.2
3	78.6	78.9	76.5	18	17.9	18.0	17.7
4	40.3	40.5	44.6	19	29.7	29.8	27.0
5	47.0	48.9	43.3	20	36.3	35.9	36.1
6	21.0	21.1	24.6	21	18.1	18.1	18.4
7	27.9	28.1	28.0	22	39.0	34.8	35.0
8	47.8	47.9	46.8	23	125.5	31.2	31.3
9	19.9	20.0	23.5	24	139.1	202.8	156.2
10	25.9	26.0	29.6	25	70.4	144.5	33.8
11	25.8	26.2	25.1	26	29.6	18.2	21.8
12	35.5	35.5	35.3	27	29.5	124.0	21.9
13	45.2	45.4	45.3	28	19.1	19.3	19.1
14	48.7	48.9	48.7	29	25.2	25.4	14.3
15	32.7	32.9	32.9	30	13.8	14.0	105.6

ervatamine（4）首次是1975年从 *E. orientalis* 中分离得到的（Knox *et al*，1971）。当时并未报道其 ^{13}C NMR谱数据，以后的文章中也未见过其数据。通过测定其 $^{1}H-^{1}H$ COSY，HMQC和HMBC谱对碳和氢的归属进行了指定（数据见实验部分）。同样通过与文献对照鉴定了tabernaemontanine（5）。

实验部分

旋光由JASCO-20仪测定。IR由Bio-Rad FTS仪测定。UV由UV210A仪测定。NMR由Bruker AM-400和Bruker DRX-500仪测定。MS由VG Auto Spec 3000测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。二杈狗牙花（*E. divaricata*（L.）Burk）采于西双版纳，样品由西双版纳植物园高级工程师陶国达鉴定。

二杈狗牙花（*E. divaricata*（L.）Burk）地上部分（干燥粉碎后为1 kg）的乙醇提取液减压浓缩后得粗提物120 g，该粗提物在石油醚-甲醇-水（15∶10∶0.5）溶液系统中进行分配。石油醚层减压浓缩后得30 g，经真空液相层析（石油醚/丙酮洗脱），石油醚：丙酮15∶1洗脱部分得到β-sitosterol 3 g，石油醚：丙酮5∶2洗脱部分，再经柱层析（石油醚-丙酮洗脱），在石油醚：丙酮10∶1洗脱部分得到3β-amyrin acetate 35 mg，5∶1洗脱部分经重结晶得到2（12 mg），3（20 mg）。水相蒸去甲醇后，加入蒸馏水，用氯仿萃取，得粗提物37 g。粗提物经真空液相层析（VLC）（氯仿-甲醇洗脱），氯仿：甲醇99∶1洗脱部分经重结晶得到1（32 mg）；氯仿：甲醇98∶2洗脱部分经重结晶得到4（120 mg），重结晶母液经制备薄层层析（石油醚：丙酮5∶2）得到5（16 mg）；氯仿：甲醇5∶1洗脱部分经重结晶

得到 daucosterol 40 mg。

cycloart - 23 - ene - 3，25 - diol（1）：EI - MS m/z（%）M 442（18），424（100），409（55），391（26），381（17），343（13），315（19），302（40），297（20），284（19），203（45），109（81），81（97），55（82）；IR $IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$ 3328，2967，2932，2868，1469，1443，1337，1051，971；^{1}H NMR 5.54m（2H），3.24s（1H），2.14m（1H），1.27s（3H），1.28s，0.92s，0.94s，0.86s，0.83d，0.77s，0.52d J = 4.2，0.30d J = 4.2；^{13}C NMR 见表 1，以上数据与文献一致（Abdul *et al*，1987；Djerassi *et al*，1962）。

3 - hydroxycycloart - 25 - ene - 24 - one（2）：EI - MS m/z（%）M^{+} 440（48），422（69），407（65），379（30），353（32），35（22），300（66），203（52），187（39），175（48），125（50），69（100），55（58）；^{1}H NMR 5.96s（1H），3.28m（1H），2.6m（2H），1.87s（3H），0.55d（1H）J = 4.2，0.33d（1H）J = 4.2Hz. ^{13}C NMR 见表 1，以上数据与文献一致（Sevil *et al*，1994）。

cycloeucalenol（3）：EI - MS m/z（%）M^{+} 426（53），408（67），393（55），314（7），300（14），283（15），245（19），189（29），95（75），81（70），69（86），55（100）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$ 3303，3078，3032，2958，2871，1642，1454，1375，1044，1005，886；^{1}H NMR 4.67s（1H），4.64s（1H），3.18m（1H），1.27s，1.23s，0.86s，0.77s，0.60d J = 4.2Hz，0.12d J = 4.2Hz；^{13}C NMR 见表 1，以上数据与文献一致（Khuong - Huu *et al*，1975）。

胡萝卜甙：FAB - MS（间硝基苄醇为载体），729（M + 153）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$3394，2961，2935，2870，1464，1371，1167，1110，1073，1035，630；^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与标准图谱基本一致。

谷甾醇：EI - MS m/e（%）M 414（100），396（28），381（17），3239（20），303（33），与标准品对照，TLC 的 Rf 值在各种展开剂下均一致。

3β - acetate - arymin：EI - MS m/e（%）M^{+}468（58），453（23），426（3），408（14），393（10），368（9），272（11），249（20），218（100），203（69），189（55），175（44），149（44），135（49），107（48），95（51），81（55），69（63），55（52）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$2967，2949，2911，2858，1733，1462，1380，1365，1250，1025，811；^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致（Knight，1974）。

ervatamine（4）：FAB - MS［M - 1］= 353；IR（cm）3326，3060，2936，2850，2785，1731，1638，1575，1331，1230，744；^{1}H NMR（δ；C_5D_5N）：H - 5（2.80，d；2.48，d，J = 10.8 Hz），H - 6（3.91，s），H - 9（7.88，d，J = 8.0 Hz），H - 10（7.42，t），H - 11（7.22，t），H - 12（7.64，d，J = 8.0Hz），H - 14（3.06，m），H - 15（2.35，m），H - 18（0.71，t），H - 19（1.60，m；1.16，m），H - 20（1.68，m），H - 21（2.71，d；1.70，d，J = 8.8 Hz），N - CH_3（2.23，s），$COOCH_3$（3.50，s）；^{13}C NMR（δ，C_5D_5N）：C - 2（135.8），C - 3（192.7），C - 5（65.1），C - 6（30.0），C - 7（121.7），C - 8（135.6），C - 9（120.1），C - 10（121.6），C - 11（126.4），C - 12（112.8），C - 13（138.1），C - 14（44.3），C - 15（41.2），C - 16（51.3），C - 18（10.9），C - 19（24.2），C - 20（38.6），C - 21（60.2），N - CH_3（46.3），$COOCH_3$（175.9，52.0）。

tabernaemontanine (5): MS m/z 354 (M^+, 43%), 322 (33), 293 (7), 279 (13), 183 (100), 168 (17), 152 (30), 143 (19), 128 (46), 94 (35); IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$, 3324, 3064, 2959, 2945, 2926, 2891, 2873, 2796, 1723, 1642, 1336, 1298, 1158, 1138, 749; ^1H NMR 9.39s, 7.63d, 7.32d, 7.28t, 7.11t, 3.93 (br.t), 3.35 - 3.20m, 3.15 - 3.11dd, 2.98d, 2.56d, 1.70m, 1.49m, 0.94t; ^{13}C NMR 190.6, 171.6, 136.5, 133.9, 128.4, 126.6, 120.6, 120.7, 120.2, 111.9, 56.7, 50.2, 46.5, 45.6, 43.1, 42.7, 42.4, 31.5, 25.2, 18.6, 12.6。以上数据与文献一致(龚运淮, 1986; Knox *et al*, 1975)。

参考文献

广东农林学院编著, 1977. 中国植物志(六十三卷). 北京: 科学出版社, 98~144

龚运淮, 1986. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 336~360

黄丽英, 周韵丽, 李朝明等, 1997. 二杈狗牙花中生物碱的研究. 中草药, **28** (8): 451~454

Abdul Q K, Zaheer A, Najam - ul - Hussain K, et al, 1987. Further triterpenes from the stem bark of *Euphorbia tirucalli*. *Planta Medica*, **43**: 577

Djerassi C, McCrindle R, 1962. The Isolation of some new cyclopropanecontaining triterpenes from Spanish moss (*Tillandsia usneoides*, L.). *J Org Chem*, **23**: 4034~4039

Ernesto F, Silvana M, Ciro S, *et al*, 1975. Sterols of some red algae. *Phytochemistry*, **14**: 1579~1582

Jabbar A, Hasan C M B, 1980. Cytotoxic activities of the alkaloids of *Ervatamia divaricata*. *J Bio Sci*, **9** (1): 31~4

Khuong - Huu F, Sangare M, Chqri V M *et al*, 1975. Carbon - 13 nuclear magnetic resonance spectral analysis of cycloartanol and related compounds. *Tetrahedron Letters*, **22**: 1787~1790

Knox J R, Slobbe J, 1971. Three novel alkaloids from *Ervatamia orientalis*. *Tetrahedron Letters*, **24**: 2149~2151

Knox J R, Slobbe J, 1975. Indole alkaloids from *Ervatamia orientalis* I isolati on of alkaloids and structural identification of two dimers. *Aust J Chem*, **28**: 1813~223

Knight S A, 1974. Carbon - 13 NMR spectra of some tetra - and pentacyclic triterpenoids. *Organic Magnetic Resonance*, **6**: 603~611

Sevil T M, Robert R G, Chai H *et al*, 1994. Biologically active compounds from the Euphorbiaceae, 2. Two triterpenoids of *Euphorbia cyparissias*. *Planta Medica*, **60**: 594~596

Sunil K T, Subrata S G, Bani T, 1967. Terpenoids and related compounds: Part II. Nertral constituents of the leaves and stem - bark of *Ervatamia wallichiana* Strub. *J Indian Chem Soc*, **44** (5): 416~420

Vishroi S P, Kapil R S, 1988. New cycloartenol derivatives from *Aglaia roxburghiana*. *Planta Medica*, 40~41